



Examensarbeten

Institutionen för skogens ekologi och skötsel

2008:19

Årstidsdynamik för kvicksilver i ett sötvattensediment

Seasonal variations in mercury biogeochemistry in a lake sediment

Anna Karlsson

I denna rapport redovisas ett examensarbete utfört vid Institutionen för skogens ekologi och skötsel, Skogsvetenskapliga fakulteten, SLU. Arbetet har handledts och granskats av handledaren, och godkänts av examinator. För rapportens slutliga innehåll är dock författaren ensam ansvarig.

This report presents an MSc thesis at the Department of Forest Ecology and Management, Faculty of Forest Sciences, SLU. The work has been supervised and reviewed by the supervisor, and been approved by the examiner. However, the author is the sole responsible for the content.

Abstract

The limit for mercury in fish, set by health authorities, is exceeded in about half of the lakes in Sweden. Methyl mercury (MeHg) is the most toxic form of mercury and accumulates in fish. Therefore transformation of inorganic mercury (Hg) to methylmercury (MeHg) is an important process that we need to understand in order to possibly counteract the negative effects of mercury in the environment.

The seasonal dynamics of mercury biogeochemistry is likely of great importance for the accumulation of MeHg in the aquatic food web. In thesis the chemical speciation and transformations of Hg and MeHg in bottom waters and sediments is followed in Ängessjön, a small lake located on the east coast in the middle of Sweden. The lake is not directly affected by any industrial pollution and concentrations of Hg in the sediment reflect the atmospheric deposition in this area, as well as processes taking place along the hydrological pathways from soil to lake.

Samples from sediment, bottom- and streamwater were collected in average every second month during the period Feb. – Dec. 2007 at three different locations in the lake. The sediment cores were divided in three layers; 0-3, 3-10 and 10-20 cm. Pore water was extracted and redox sensitive measurements were conducted in a glove-box in an oxygen free atmosphere. Subsamples from the layers in the sediment were analyzed for Hg_{tot} , MeHg, C_{tot} , N_{tot} , S_{tot} , Fe_{tot} , pH, $H_2S(g)$. In incubation experiments using stable isotope labeling, potential methylation and demethylation rates were determined. In the extracted porewater the following parameters were analyzed; Hg_{tot} , MeHg, DOC, Cl^- , SO_4^{2-} , $Fe(II)/Fe(III)$, $S(-II)$ and aromaticity of organic substances (SUVA).

During the progress of spring and summer sulphate concentrations decreased and iron (II) and manganese concentrations increased in the sediment pore water. This reflects an increasing activity of sulphate and iron reducing bacteria. A minimum redoxpotential was indicated in Jul. – Aug. The primary production of plankton showed an opposite trend with a maximum during mid-summer. Parallel to this decrease in redox potential and increase in primary productivity, determined potential methylation rates increased. During the period Aug. – Dec. sediments were re-oxidized and potential methylation rates went down to levels similar to the measurements in Feb.

Keywords: Mercury, Methyl mercury, Methylation, Seasonality, Sediment, Atmospheric deposition, Lake

Innehåll

Abstract	3
1 Inledning.....	6
1.1 Syfte.....	7
2 Kvikksilver	8
2.1 Kvikksilverproblematik/Historik	8
2.1.1 Användningsområden	9
2.1.2 Antropogena och naturliga källor	9
2.1.3 Toxikologi.....	10
2.2 Kvikksilvrets kretslopp.....	11
2.2.1 Metylering.....	13
3 Material och metoder.....	14
3.1 Områdesbeskrivning	14
3.2 Provtagning och provbehandling.....	15
3.2.1 Analysparametrar.....	16
3.3 Kemisk analys av sediment	17
3.3.1 Totalhaltsanalyser (C, N, S, Fe, Hg)	18
3.3.2 Bestämning av metylerings-, demetyleringshastighet och totalhalt MeHg i sedimentet	18
3.4 Kemisk analys av porvatten.....	18
3.4.1 Analys av MeHg och Hg.....	18
3.4.2 Fe(II)/Fe(III)-analys.....	19
3.4.3 S(-II)-analys	19
4 Resultat och diskussion	20
4.1 Omvärldsfaktorer.....	20
4.1.1 pH.....	20

4.1.2 DOC och SUVA	20
4.1.3 Temperatur och växtplankton	22
4.2 Redoxförhållanden.....	22
4.2.1 Svavel.....	22
4.2.2 Järn och mangan	23
4.3 Kvicksilver.....	25
4.3.1 Totalhalter Hg och MeHg	25
4.3.2 Potentiell metyleringshastighet	25
4.3.3 %MeHg	26
4.3.4 Bioackumulering i plankton.....	27
4.4 Sammanfattning.....	28
5 Tillkännagivande	29
6 Referenser.....	29
5.1 Internet.....	30
5.2 Muntliga.....	30

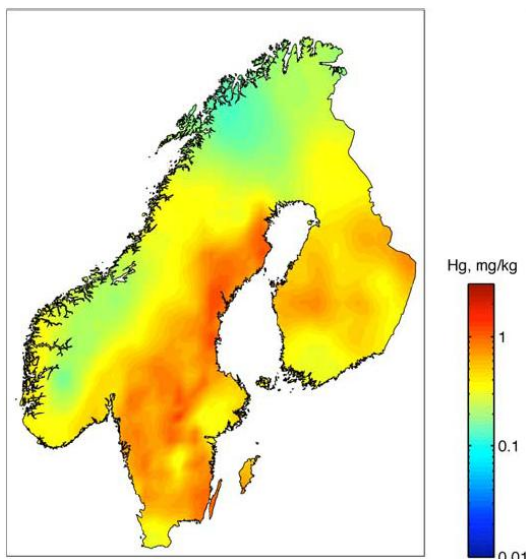
1 Inledning

'En giftfri miljö' är ett av de miljömål som bestämts av Sveriges riksdag. Detta miljömål har flera delmål som bland annat innefattar en utfasning av farliga ämnen. Dessutom ska, inom en generation, halterna av naturliga ämnen i miljön vara nära bakgrunds nivåerna, all fisk i Sverige ska vara ätbar utan risk för människans hälsa och halterna av naturfrämmande ämnen ska vara nära noll (Sveriges miljömål, 2007). Delmålen strävar bland annat efter att "miljön skall vara fri från ämnen och metaller som skapats i eller utvunnits av samhället och som kan hota människors hälsa eller den biologiska mångfalden". Vad gäller kvicksilver ska nyproducerade varor i största möjliga utsträckning vara fria från Hg och gamla produkter innehållande kvicksilver ska tas omhand på bästa sätt (Sveriges miljömål, 2007).

Problematiken kring kvicksilverföroreningar är numera välkänd i Sverige. Av de drygt 80 000 sjöar som finns i Sverige är nästan hälften förorenade med kvicksilver, d.v.s. har en halt överskridande 0,5 mg/kg fw i gädda (Håkansson, 1997). Allmänheten rekommenderas därför att inte äta fisk från de förorenade sjöarna mer än en gång i veckan (Livsmedelsverket, 2007).

Att människan ska kunna äta insjöfisk utan att riskera effekter på hälsan kräver, enligt Naturvårdsverkets beräkningar, att det atmosfäriska nedfallet måste minska med ytterligare 80 % (Naturvårdsverket, 2007). I Sverige har arbetet haft viss framgång men för att de svenska målen ska nås krävs även ett internationellt samarbete. Det största bidraget av kvicksilver kommer från andra länder (bland annat från kolkraftverken som fortfarande släpper ut stora mängder av kvicksilver). Enligt studier är dock inte en 80 % minskning tillräcklig för att ackumulering av kvicksilver i marken ska förhindras. Fortfarande så ökar halterna i skogsmarkens översta lager med ca 0,5 % varje år. I och med denna ackumulation kommer vattensystemen även i framtiden att påverkas när kvicksilvret urlakas och bidrar till att mer metylkvicksilver kan bildas (Kemikalieinspektionen, 2007).

Metylering av oorganiskt kvicksilver till metylkvicksilver (MeHg) är en viktig process eftersom MeHg bioackumuleras i organismer medan Hg relativt obehindrat utsöndras ur kroppen. (Halveringstiden för MeHg i kroppen är ca 50-100 dagar (Livsmedelsverket, 2007).) Då depositionen av Hg inte är direkt jämförbar med ackumulationen i fisk är det viktigt att känna till de biogeokemiska processerna som reglerar produktionen av MeHg. Det är därför viktigt att ha kännedom om vilka faktorer som påverkar tillförseln av kvicksilver till sjön samt bildning och nedbrytning av MeHg i ett sjösediment.



Figur 1. Kvicksilverkoncentration (mg/kg fw) i sötvattensfisk standardiserat till 1-kgs gädda (Munthe et al., 2007).

Det finns inget klart samband mellan mängden deponerat kvicksilver och den effekt som kvicksilver kan ha på organismer i t.ex. en insjö. Trots att den atmosfäriska depositionen av kvicksilver är mindre över norra än södra Sverige är höga MeHg-halter i insjöfisk även ett stort problem i norr. Framförallt humösa sjöar i norrlands kustland är drabbade (Munthe et al., 2007), se Figur 1. Detta kan förklaras med att det finns områden i framför allt nordliga landskap, som t.ex. myrmarker, bäckzoner och anoxiska sediment, där metyleringen gynnas kraftigt (Skjellberg, 2007). Mer forskning krävs dock då kunskapen på detta område fortfarande är begränsad. Det är fortfarande oklart exakt hur Hg metyleras, vilka organismer som står för metyleringen samt vilka andra processer som påverkar. Genom att undersöka hur kvicksilvrets

förekomstformer varierar över året i Ängessjön hoppas vi kunna få några nya svar.

1.1 Syfte

Rapporten beskriver årstidsvariationen för de två dominerande formerna av kvicksilver; Hg och MeHg i ett sötvattenssediment med enbart "naturlig" bakgrundsdeposition av Hg. Den utvalda sjön, Ängessjön (Robertsfors kommun), berörs inte av lokala utsläppskällor och kan därför anses representera en opåverkad svensk insjö. Målet med studien är att se hur kvicksilvrets förekomstformer varierar över året samt att försöka identifiera de faktorer som styr metyleringen (av kvicksilver) för att få en bättre förståelse för hur exponeringsrisken av metylkvicksilver för människan i framtiden kan minskas. Ängessjön är utvald eftersom den hyser kontrasterande miljöer som kan vara av vikt för eventuella metylering- och demetyleringsprocesser, bland annat varierande halter av organisk substans, minerogent material och troligen redoxförhållanden i sjöns olika delar. Plankton samlas även in för att mäta bioackumulering av MeHg i organismer.

Andelen MeHg av den totala Hg halten har visat sig variera kraftigt mellan olika miljöer i naturen. Det är därför intressant att undersöka var i Ängessjöns vattensystem som Hg metyleras och var andelen MeHg är högst.

Huvudhypotesen är en högre metyleringshastighet av kvicksilver under sommarhalvåret när syretillgången är begränsad, temperaturen är högre och färskt organiskt material tillförs genom stor primärproduktion av plankton och alger.

2 Kvicksilver

Kvicksilver förekommer i tre olika oxidationstal: oladdat metalliskt (elementärt) kvicksilver (Hg^0), envärt oorganiskt kvicksilver (Hg_2^{2+}) samt som tvåvärt oorganiskt kvicksilver (Hg^{2+}). Envärt kvicksilver, Hg(I) , är dock instabilt och förekommer inte i naturliga miljöer.

Elementärt kvicksilver är en silverfärgad flytande metall vid rumstemperatur och den förångas lätt vid relativt låga temperaturer (ångtrycket 0,17 Pa vid 25° C). Hg(II) förekommer i form av ett flertal organiska och oorganiska föreningar. Större delen av kvicksilvret som återfinns i miljön förekommer som tvåvärda oorganiska Hg-salter och tvåvärda kvicksilverorganiska föreningar (US EPA, 1997). I jordskorpan förekommer kvicksilver som HgO , HgCl_2 men främst som cinnober (HgS) (Lambertsson, 2005). Ur mineralet cinnober kan kvicksilver utvinnas genom upphettning och förgasning av Hg(0) . Eftersom kvicksilver har så kallade mjuka egenskaper (soft Lewis acid) associerar den gärna med mjuka ligander, t.ex. sulfider, klorider och bromider (Skjellberg, 2007).

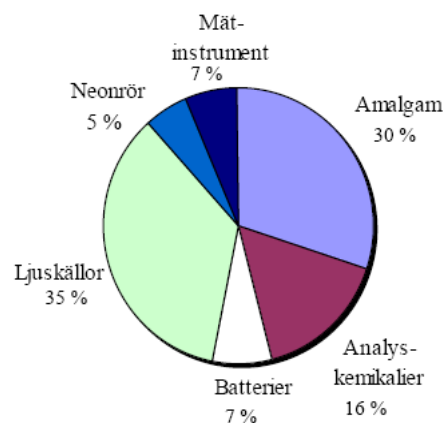
2.1 Kvicksilverproblematik/Historik

Redan under 1950-talet kom de första indikationerna på att halterna av kvicksilver i Sverige var förhöjda. I jordbruket användes t.ex. det kvicksilverhaltiga bekämpningsmedlet alkyl-Hg för att skydda utsäde mot svampsjukdomar. Kvicksilver användes även som fungicid i pappersmassaindustrin vilket ledde till stora utsläppsmängder av metallen till framförallt vatten (Lindkvist, 1991). Under 1960-talet kom varningar från ornitologer om att fågelarter hotades av utrotning till följd av de ökande kvicksilverhalterna. I slutet på 1960-talet skedde en stor förgiftningsincident i Minamata (Japan) där många människor dog till följd av metylkvicksilverförgiftning. Detta ledde till att forskningen kring kvicksilver startade på många håll. Restriktioner infördes och användningen av kvicksilver i Sverige minskade drastiskt i slutet av 60-talet från 40 ton/år till mindre än 3 ton/år 1972 (Ferm och Larsson, 1973). Som en konsekvens av detta förbjöds bland annat alkyl-Hg behandlingen av utsäde 1966 och sedan dess har fågelpopulationerna återhämtat sig (Bernes, 1994; Lindkvist, 1991).

Trots utsläppsminskningen sedan 60-talet har dock inte en motsvarande minskning i koncentrationer av Hg kunnat ses i de svenska skogssjöarna. Detta kan bero på de stora mängder av kvicksilver som har lagrats i marken nu långsamt men kontinuerligt läcker ut till bäckar och sjöar. Till följd av detta fortsätter kvicksilverinnehållet i sjöarnas sediment och fiskpopulationer att öka (Lindkvist, 1991).

2.1.1 Användningsområden

Bara i Sverige används ca 400 kg nytt kvicksilver varje år, fördelat på de områden som visas i Figur 2 (KemI, 2004). 1992, när användningen av Hg översteg 9000 kg/år, förbjöds tillverkning och försäljning av kvicksilver i bl.a. termometrar och mätinstrument (Kemikalieinspektionen, 2007) vilket ledde till en drastisk minskning av tillförseln av kvicksilver. Amalgamanvändningen minskade mellan 1992 och 2003, från 1700 kg till 103 kg per år. Inom EU har de begränsningar som satts upp för användningen av Hg i batterier lett till positiva resultat på kort tid, där användningen i Sverige nu är nere på under 23 kg/år (KemI, 2004).



Figur 2. Tillförsel av kvicksilver i kemiska produkter och varor 2003 (KemI, 2004).

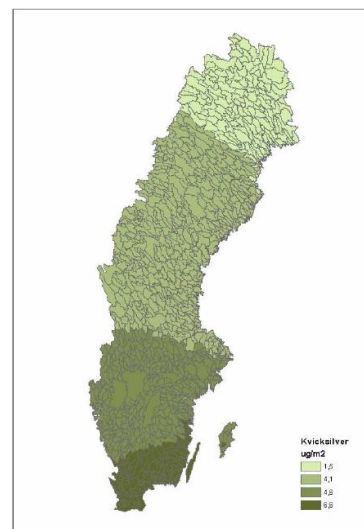
2.1.2 Antropogena och naturliga källor

De naturliga källorna för kvicksilver är kemisk vittring av kvicksilverhaltig berggrund samt vulkanisk aktivitet. I sötvattensystem står den kemiska vittringen för den största källan till bakgrunds nivåerna av kvicksilver. Den näst största källan är nederbörd och atmosfäriskt nedfall från t.ex. vulkaner, skogsbränder och aerosoler från havsytan.

Innan industrialiseringen var den naturliga tillförseln av kvicksilver till miljön den klart dominerande faktorn, men i dagsläget är det utan tvekan människan som står för den största delen av tillförseln i ekosystemet (Cai och Braids, 2003). (Genom analyser av isborrkärnor kan en ökad spridning av de antropogena utsläppen påvisas även ur ett historiskt perspektiv, där en uppgång tydligt kan ses under t.ex. den amerikanska guldruschen.) Det antropogena kvicksilvret kommer främst från förbränning av fossila bränslen och industriutsläpp som sprids via luften och lagras i marken för att sedan läcka ut till sjöar och vattendrag.

I Sverige står industrin för största delen av de kvicksilverutsläpp som görs från specifika punktkällor. Utsläpp av kvicksilver från diffusa källor kommer främst från Hg som lagrats i skogsmarken (Ejhed et al., 2005). Figur 3 visar att den atmosfäriska depositionen av Hg i södra och mellersta norrland ligger kring $4,1 \mu\text{g}/\text{m}^2$.

Utsläppen i Västerbottens län domineras av metallutsläpp från gruv- och metallindustrin (Boliden och Rönnskär). Under en tioårsperiod från mitten på 80-talet minskade kvicksilverutsläppen med 88 % från Rönnskär vilket reducerade utsläppsmängden kraftigt. De årliga utsläppen från Rönnskär har legat på ca 0,15 ton Hg/år från 1997 fram till 2002. Minskningen mellan 1996 och 2002 var endast 1 %, vilket är långt ifrån Naturvårdsverkets önskan om en 80-procentig minskning (Jonsson, 2002).



Figur 3. Deposition av Hg i $\mu\text{g}/\text{m}^2$ inter-polerat med hjälp av nederbörden (Ejhed, 2005).

Utifrån de mätningar som gjorts i sediment, mossor, nederbörd och av föroreningsmönstret i skogssjöar kan man konstatera att den långväga transporten av kvicksilver i luft är av stor betydelse. Denna transport är en viktig källa till kvicksilver på många platser i världen där höga halter uppmätts men en lokal punktkälla saknas (Wängberg och Munthe, 2001). Därför räcker det inte att lösa problemet på lokal nivå. Avtal och konventioner som HELCOM (1985), PARCOM (1989) och tungmetallprotokollet för kvicksilver (UN-ECE Convention on Long-Range Transboundary Transport of Air Pollutants, 1998) är därför väldigt viktiga i strävan mot en global lösning (Lindqvist, 1991).

Trots att insatser gjorts både nationellt och internationellt fortsätter den årliga depositionen av kvicksilver över Sverige att vara stor. Sverige beräknas släppa ut cirka 0,7 ton Hg/år, en liten del av de totalt ca 4,2 ton som årligen faller ner över Sverige. Den mesta kommer via långväga lufttransporter från övriga Europa. (Kemikalieinspektionen, 2007).

2.1.3 Tokikologi

För att en metall ska kunna ge en toxisk effekt måste den vara biotillgänglig. Med biotillgänglighet menas att föroreningen kan tas upp i biota, t.ex. passera cellmembran. Hos de flesta metaller antas den fria jonen vara den mesta toxiska förekomstformen, t.ex. Cu^{2+} (Connell, 2005). Detta gäller inte kvicksilver, där den metylerade formen MeHg ger störst negativ effekt på organismer (Ullrich et al., 2001). Biotillgängligheten hos metylerat kvicksilver är väldigt hög och 95-99 % av allt kvicksilver som återfinns i fiskens vävnader är metylerat kvicksilver. Eftersom fisken mest troligt får i sig metallen via födan är det inte förvånande att de högsta halterna hittas i fisk långt upp i den akvatiska näringskedjan. Trots den högre toxiciteten hos MeHg, jämfört med Hg, hör även LC_{50} -värdet (koncentrationen av en kemikalie som dödar hälften av populationen under en given tid) för Hg(II) till de allra giftigaste metallerna för de flesta organismer (Lithner och Holm, 2003). Se tabell 1 (där LC_{50} -värdena för kvicksilver är bland de allra lägsta för metaller i organismer)

Tabell 1. LC_{50} -värden (mg/l) för marina organismer efter 96 h (Connell, 2005).

Organism	Metall				
	Hg	Cd	Cr	Cu	Pb
Fisk	0,8	22-55	91	2,5	188
Kräftdjur	0,05-0,5	0,015-45	10	0,17-100	-
Blötdjur	0,058-32	2,2-35	14-105	0,14	-
Maskar	0,02-0,09	2,5-12,1	2,0->5,0	0,16-0,5	7,7-20

Metylkvicksilver bioackumuleras lättare i biota än andra former av kvicksilver eftersom den stabila och fettlösliga molekylen enklare tar sig över cellmembranen. Som tidigare nämnts binder Hg starkt till S, därför kommer det kvicksilver som tar sig in i cellerna att kunna binda till de tiolgrupper (-SH) som finns i aminosyrorna (Ullrich et al., 2001). Det medför en risk att organismernas proteiner får en nedsatt funktion (Lambertsson, 2005).

Metaller kan tas upp av akvatiska organismer (t.ex. fisk) genom gälarna, transport genom huden eller via födan. En del djur kan till viss del reglera sitt upptag av, främst essentiella, metaller genom utsläpp via gälar eller med avföringen. Detta gäller inte metylokviksilver som istället bioackumuleras uppåt i näringskedjan (Connell, 2005).

Eftersom fisk främst ackumulerar metylkvicksilver i vävnader genom sitt födointag spelar zooplanktonens möjlighet att ta upp Hg en viktig roll i sjöns näringskedja. Plankton och bakterier lever till stor del på organiskt material, som kvicksilver binder till, vilket gör att kvicksilvret lätt kommer in i födokedjan. Biotillgängligheten av kvicksilver i en sjö kan därför mätas genom insamling och analys av kortlivade planktonorganismer (Meili och Parkman, 1988; Meili, 1990c).

Även om antropogena utsläpp av kvicksilver är små så kan akvatisk biota ändå visa upp höga halter av kvicksilver i vävnaderna. Kvicksilverhalter om 0.2-1 µg/g är normalt att hitta i fisk i sjöar som inte är förorenade av punktkällor. Halterna ökar för djur högre upp i näringskedjan eller om sjön ligger i områden med naturligt höga halter av kvicksilver i berggrunden (Ullrich et al., 2001). Koncentrationen kan jämföras med WHO's gränsvärde på 0,5 µg/g för regelbundet födointag.

Människan exponeras främst för organiskt kvicksilver (MeHg) genom födan, mestadels från fisk. Den största exponeringskällan för det oorganiska kvicksilvret kommer genom amalgamfyllningar (Lindqvist, 1991). Effekten av metylkvicksilver hos människan ses främst på nervsystemet och dess utveckling. Kvicksilver ger även negativa effekter på hjärt-kärlsystemet, immun- och reproduktionssystemet samt njurarna. Mest synlig är effekten hos foster där det redan i låga halter kan påverka den mentala utvecklingen (Kemikalieinspektionen, 2007).

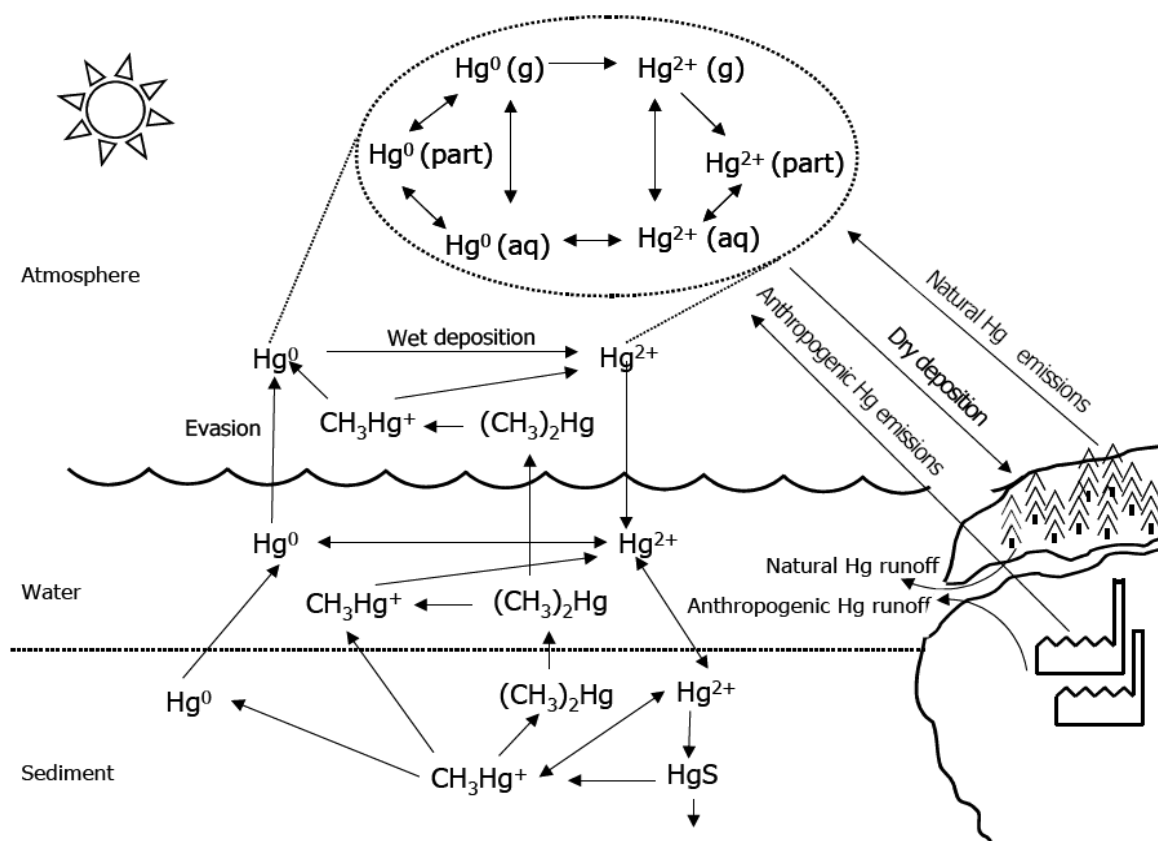
2.2 Kvicksilvrets kretslopp

Då kvicksilver lätt förångas kommer 95-100% av det kvicksilver som påträffas i atmosfären att vara förångat elementärt kvicksilver (US EPA, 1997). Resterande kvicksilver i atmosfären är associerat till partiklar. Hg(0) oxideras i atmosfären till Hg(II) som med nederbörd och partiklar transporteras ned mot markytan. När det oxiderade kvicksilvret sedan landar i terrestra eller akvatiska system kan metylering (omvandling till den mest bioackumulerande substansen) ske.

Uppehållstider för Hg⁰ i atmosfären har rapporterats på 6-12 månader (Cai och Braids, 2003) till uppemot två år (US EPA, 1997). Oorganiskt kvicksilver (Hg²⁺) har en betydligt kortare uppehållstid (timmar - månader) men denna tid kan öka avsevärt om Hg²⁺ är associerad till aerosoler i luften.

Eftersom Hg⁰ inte är lösligt i vatten finns möjlighet för denna förorening att transporteras över långa distanser. På grund av den långa uppehållstiden för Hg⁰ i luft är sannolikheten stor att vindarna transporterar föroreningen över hela jordens yta innan tranformering och deposition sker (US EPA 1997). Kvicksilver klassas därför som en global förorening.

Kvicksilvret når (slutligen) mark eller vatten genom våt- och torrdeposition av Hg och MeHg. Endast en liten del av det atmosfäriska kvicksilvret som deponeras är MeHg (< 1 %), trots detta kan halten MeHg i depositionen ha en direkt betydelse eftersom MeHg är mer löslig än Hg och då även lättare deponeras (Cai och Braids, 2003), se Figur 4.



Figur 4. Källor och transformationsmekanismer för kvicksilver i miljön. Modifierad från Lambertsson, 2005.

I marken binds kvicksilvret snabbt till det organiska materialet i mårslaget (Lindqvist, 1991). Komplexbindningen med jordens organiska material (SOM) minskar kvicksilvrets mobilitet i mark (US EPA 1997). En del kvicksilver i marken binder till det lösta organiska materialet (DOC) och blir då tillgängligt för transport i marken och kan med vattenflödet förflytta sig från markens övre lager ut i sjöar och vattendrag. Denna transport av kvicksilver i marken gynnas främst vid höga vattenflöden, t.ex. vårflood. Totalt sett så tros den totala avrinningen av kvicksilver från en skogsmark vara liten i förhållande till den årliga atmosfäriska depositionen till skogsmarken. Meili et. al. 1991 har visat att marken fungerar som en stor reservoar som lagrar kvicksilver. Även om den globala depositionen av kvicksilver skulle upphöra kommer det ta många år innan läckaget från marken upphör.

Anaeroba sediment kan fungera som en reservoar för kvicksilver om den stabila föreningen HgS(s) bildas. I sedimenten från en insjö är det inte ovanligt att hitta kvicksilvernivåer som överskrider de halter som återfinns i de kringliggande skogsmarkerna (US EPA, 1997). Det tillförda kvicksilvret kan metyleras av anaeroba organismer eller återgå till elementärt kvicksilver. Det elementära kvicksilvret kan i sin tur återgå i gasfas (Hg^0) och återvända till atmosfären, sedimentera, tas upp i biota eller följa med det avrinnande vattnet ut från sjön (US EPA 1997).

2.2.1 Metylering

Metylering, den process där en metylgrupp (CH_3 -) binds till kvicksilvermolekylen är en enzymkatalyserad process som sker inne i vissa mikroorganismer. I dagsläget anses sulfat reducerande bakterier (SRB) och järn(III) reducerande bakterier (FeRB) vara de organismer som står för huvuddelen av metyleringen av Hg i naturen. Eftersom metyleringen av kvicksilver sker inuti cellen är biotillgängliga former av Hg(II) som finns att tillgå avgörande (Ullrich et al., 2001).

De faktorer som gynnar metylering kan sammanfattas i fem punkter:

e-donator (acetat, fettsyror – nedbrytningsprodukter av DOC och framför allt plankton)

e-acceptor (Fe(III) för FeRB, SO_4^{2-} för SRB)

Biotillgänglighet av Hg (neutrala Hg-sulfider, Hg-tioler)

Hög temperatur

Lågt pH gynnar neutrala $\text{Hg}(\text{SHg})_2^0$

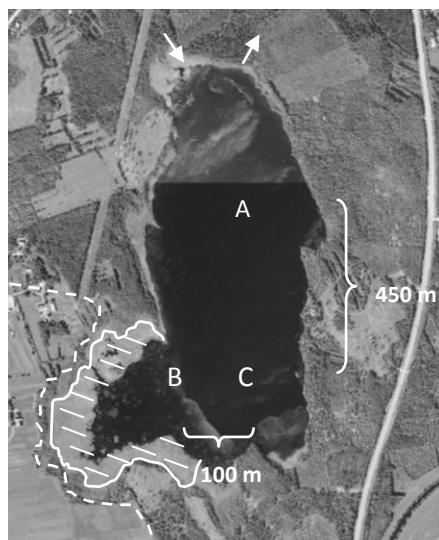
Studier har visat att optimala miljöer för metylering återfinns i marker med begränsad syrehalt. I boreal skog är våtmarker och utströmningszoner speciellt viktiga områden där metyleringshastigheten ofta är hög (Skjellberg, 2003). Andelen MeHg av den totala mängden kvicksilver varierar kraftigt i landskapet. Från ca 0,5 % i fast- och torvmark, ca 5 % i myrmark till uppemot 15 % i bäcknära zoner. Andelen i sjövattnen kan variera mellan 5-45 % (Downs et al., 1998).

Metylering av oorganiskt Hg i anaeroba sediment sker huvudsakligen med hjälp av SRB (Compeau och Bartha, 1985) som använder sulfatet som elektronacceptor och det organiska kolet som elektrondonator. Nya studier har även visat att järnreducerande bakterier kan spela en stor roll i metyleringsprocessen (Felming et al., 2006; Kerin et al., 2006).

Då metyleringen påverkas av en rad olika faktorer är det ofta samspelet mellan dessa som är viktig. Bland annat så styrs metyleringen i sedimenten av halten lösta neutrala Hg-komplex ($\text{Hg}(\text{SH})_2^0$ samt HgS^0) i porvattnet, då dessa lättare transporteras över cellmembranen (Drott et al., 2007b). Temperatur, pH, organiskt material, rådande redox-förhållande, mängden sulfid och salthalt är några andra av de samverkande faktorerna vid metylering. Det har visats att tillsats av näring och ökad temperatur leder till en ökad metyleringshastighet (Wright och Hamilton, 1982). Under reducerade förhållanden antas metyleringen förhindras av bildningen av kvicksilversulfid (HgS), vilket kan vara en anledning till att metylkvicksilvret sällan överstiger 1 % av den totala koncentrationen av kvicksilver i ett sediment (Ullrich et al., 2001).

Demetylering av kvicksilver är till största del mikrobiell (Robinson och Tuovinen, 1984) och kan utföras av många organismer, främst aeroba organismer, i både sedimentet och vattenpelaren. Nedbrytningen av MeHg hos bakterier är en mekanism som skyddar mot den mer toxiska föreningen, MeHg. Eftersom metylering och demetylering är två processer som sker samtidigt och påverkar koncentrationen av MeHg är det viktigt att i detta sammanhang mäta nettoproduktionen av metylkvicksilver, d.v.s. metylering minus demetylering.

Norra delen av sjön kantas av barrskog med inslag av löv på moränmark. I den sydvästra delen kantas sjön av en mer näringsrik flora. Ned emot och längs sjökanten växer vass och säv i ett större våtmarksområde, se Figur 6. (vitstreckat område). Stora delar av det sydvästra området består av jordbrukslandskap (streckad linje) som troligtvis bidrar med mer näringsämnen till sjön. Terrängen i den sydöstra delen är mer kuperad och består främst av barrskog och berg i dagen.

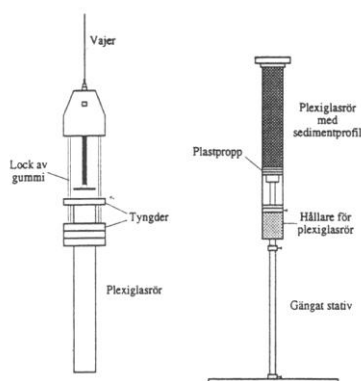


Figur 6. Ortofotograf över Ängessjön (Digitala kartbiblioteket, 2007).

I den norra delen av sjön återfinns det enda större in- och utloppet till och från sjön. Den tillrinnande bäcken är cirka 1 m bred och mynnar, innan den når sjön, ut i ett mindre våtmarksområde. Sjöns utlopp består av en kanaliserad 2 m bred bäckfåra några hundra meter öster om inloppet. Även ett mindre inlopp finns i nordvästra delen av sjön (detta är mycket litet och antas försumbart för vattencirkulationen i sjön). På grund av små och nära intilliggande in- och utlopp antas bäckvattnets utbyte och cirkulation i sjön vara begränsad till i huvudsak den norra delen. I sydväst antas grundvattenpåverkan på sedimenten från jordbruksmarken vara relativt stor och en anledning till den betydligt rikare vegetationen inom detta område. Några diken mynnar även i sydväst från jordbruksmarken, men de bidrar normalt endast under våravsmältningen.

3.2 Provtagning och provbehandling

Sjön provtogs på tre skilda punkter för att inkludera eventuella skillnader i sjösedimentens karaktär, (se Figur 6). Vintertid borrades hål i isen med hjälp av en isborr på ett kvadratmeterstort område för sedimentprovtagning. Under sommarmånaderna togs proverna från båt.



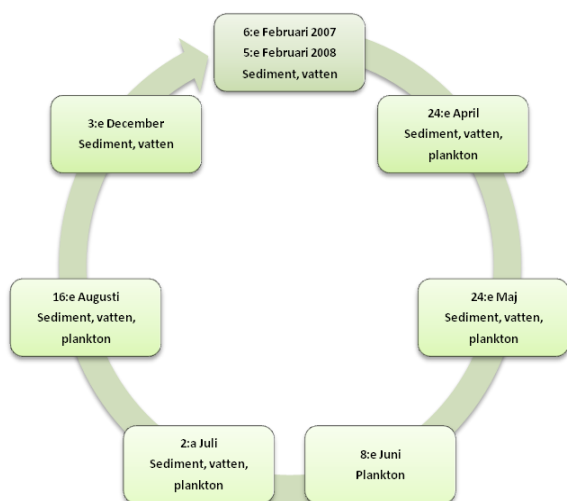
Figur 7. Kajakprovtagare (Rönblom, 1999).

Sedimentproppar och bottenvatten hämtades upp med en Kajakprovtagare i polykarbonat-material (HTH-provtagare, innerdiameter 70 mm, HTH-teknik, Luleå), Figur 7. Sedimentpropparna skiktades, 0-3, 3-10 och 10-20 cm, i fält ner i plastburkar om 1 liter (Cervo). Prov från det överliggande bottenvattnet, ca 10 cm, samlades in i syradiskade teflonflaskor (Nalgene). Även det inkommande och utgående bäckvattnet i norra delen av sjön provtogs för att kunna uppskatta inflödet och tillförsel av Hg och MeHg från kringliggande skogsmarker över året.

Det krävdes cirka tre proppar för att fylla burken från det nedersta skiktet, 10-20 cm, sex proppar för mellanskiktet, 5-10 cm, och cirka 10 sedimentproppar från det översta skiktet 0-3 cm. Plastbunkarna fylldes helt med sediment och förslöts med tätt åtsittande lock för att minimera oxidation under förvaring och transport. Jämförelse och kontroll med en intakt propp visade ingen skillnad i sulfidhalt i sedimentet vilket visar att oxidationseffekten var försumbar.

Eftersom provbehandling under oxiska förhållanden kan leda till felaktiga resultat, av främst MeHg (Drott et al., 2006), utfördes all provbearbetning i laboratoriet i glove-box i

N₂(g)atmosfär. Innan proven delades upp för analys homogeniserades sedimenten genom omrörning med en glasstav.



Figur 8. Provtagningsdatum för Ångessjön

Den 6 februari 2007 provtogs sjön första gången på sediment, bottenvatten samt in- och utflöden. Provtagningen upprepades sedan under året och utökades med planktonprovtagning under sommar-månaderna. Vattenprover tagna från olika lokaler i sjön fick representera sammansättningen av organismer i hela vattenmassan, Figur 8. Utöver dessa provtagningar hämtades bäckvattenprover in den 19:e februari 2007 som komplement till sedimentprovtagningen den 6:e februari samma år.

Sedimenten i provpunkt A karaktäriserades av homogent brunfärgade, lösa sediment på ett vattendjup av ca 2,5 m. Då sjöns enda större inlopp ligger i den norra delen är det troligt att mycket av den humus som återfinns i denna provpunkts sediment kommer in med bäcken. Detta är en ackumulationsbotten där mycket av den humus som inloppsbäcken för med sig sannolikt ansamlas.

I provpunkt B skiljde sig sedimenten markant från provpunkt A. Vattendjupet var omkring 1 m och de övre 7-8 cm av sedimentet bestod till stor del av organiskt material som var betydligt fastare än i punkt A. Här syntes ingen tydlig ansamling av finfördelat ovanliggande material. Längre ner i sedimentet fanns även en större del minerogent material, vilket var ljusare och mer gråaktigt till färgen, än i punkt A. Noterbart är att hela profilen hade inslag av onedbrutet organiskt material. Provpunkt C bestod, liksom provpunkt A, av ett mer homogent brunfärgat sediment. Denna punkt var dock lite fastare i konsistensen än punkt A. Vattendjupet var cirka 2 m.

3.2.1 Analysparametrar

Sediment

Delprov av sedimenten för analys av totalhalter Hg, MeHg, C, N, S och Fe samt för mätning av potentiell metylering- och demetyleringshastighet fördes över till 50 ml Falconrör (polypropylen) efter homogenisering i glove-box.

Botten- och bäckvatten

I samband med sedimentprovtagningen togs även prover i det överliggande bottenvattnet, 0-10 cm samt från in- och utgående bäckvatten. Syradiskade teflonflaskor sköljdes tre gånger innan de fylldes till brädden med vatten. Under provtagning av vatten för analys av totalhalt Hg i bäcken hölls en fältblank öppen. Bäck- och bottenvatten läts sedimentera i kylrum innan vattnet filtrerades, med undantag för den första provtagningen i februari där vattnet analyserades ofiltrerat.

Tabell 3. Översikt av analyserade parametrar för Ängessjön. Totalhalter kol, kväve, svavel, järn, kvicksilver, metylkvicksilver, samt löst organiskt kol (DOC) och löst oorganiskt kol (DIC).

Analysparametrar	Sediment	Porvatten	Bottenvatten	Bäckvatten
C _{tot} , N _{tot} , S _{tot} , Fe _{tot}	X			
Hg _{tot} , MeHg	X			
Metyleringspotential	X			
H ₂ S(g)	X			
DOC, DIC		X	X	X
Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻		X	X	X
Hg _{tot}		X	X	X
MeHg		X	X	X
Fe, Mn, Ca, Na		X	X	X
S(-II)		X	X	X
Fe(II), Fe(III)		X	X	X
Aromaticitet, SUVA		X	X	X

Porvatten

För extraktion av porvatten centrifugerades sediment i lufttäta 50 ml Falconrör i 30 min vid 7000 rpm (Beckman Coulter Avanti J-20XP). Sedan proverna återigen tagits in i glove-boxen sögs vätskefasen upp med hjälp av en spruta (BD Discardit polypropylen och polyetylen-spruta, steril och latexfri). Provet filtrerades (Millex HA filter, blandad cellulosaeater, 0.45 µm) och filtratet samlades sedan upp i nya rör.

Totalhalt DOC, DIC, Cl⁻, SO₄²⁻, Hg, MeHg samt Fe, Mn, Ca och Na analyserades i porvattnet. Delprovet för analys av totalhalt Fe och Mn surgjordes direkt efter filtrering med 1 ml 1M HCl/10 ml extraherat porvatten. Även koncentrationer av Fe(II)/Fe(III), S(-II) samt halten aromatiskt kol (absorbans vid 254 nm) bestämdes i porvattnet.

Plankton

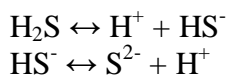
För att bestämma artsammansättningen av plankton i vattenkolumnen hämtades vattenprover in från varierande djup i sjön med en Ruttnerhämtare. Proverna analyserades av Pelagia Miljökonsult i Umeå. För att detektera eventuella Hg-halter i planktonorganismer håvades dessa med en finmaskig håv (300 µm) i sjön under ca 30 min. Syradiskade burkar (Cerbro) fylldes med en matsked plankton, kylde i fält och frystes direkt vid hemkomst. Provet skickades till Stockholms Universitet för analys.

3.3 Kemisk analys av sediment

Mätning av pH och löst sulfid skedde i laboratoriet, direkt i sedimentet i glove-box, samma dag som proverna hämtades in med hjälp av pH-meter (Mettler Toledo MA 130 ion meter) och en H₂S-elektrod (Microsensor, Unisense, Danmark). pH-metern kalibrerades och utifrån tre mätningar från varje skikt räknades ett medelvärde ut.

Även med sulfidelektroden gjordes tre mätningar i varje skikt utifrån vilka ett medelvärde räknades ut. Koncentration av H₂S(g) bestämdes genom extern kalibrering med standardlösningar beredda genom tillsats av Na₂S i en av luftad fosfatbuffer (pH 4). Därefter kunde halten HS⁻ beräknas med hjälp av kända jämviktskonstanter och resultaten från S(-II)-analysen (se nedan).

Sulfidhalten beräknas utifrån resultat med jämvikter för H₂S.



pK_a=7.02 (Aylward och Findlay, 2002)

pK_a=13.9 (Aylward och Findlay, 2002)

Torrhalten bestämdes genom att vägda delprov torkades i ugn vid 105°C under 12 timmar. Under följande 20 min sattes proven för att svalna i en exsickator för att sedan åter vägas.

3.3.1 Totalhaltsanalyser (C, N, S, Fe, Hg)

Totalhalterna av C och N i sedimentet analyserades på torkade, malda prover med en Perkin Elmer 2400 elemental analyzer. ICP-AES (Perkin Elmer) användes för att analysera totalhalter av S och Fe efter totaluppslutning av sedimentet i HNO₃ i mikrovågsugn (Drott et al., 2007b). För totalhaltsbestämning av Hg i sedimentet användes en LECO AMA 254 mercury analyzer.

3.3.2 Bestämning av metylerings-, demetyleringshastighet och totalhalt MeHg i sedimentet

Isotopanrikade kvicksilver- och metylkvicksilverföreningar tillsattes på laboratoriet för att bestämma den potentiella hastigheten för metylering, demetylering samt totalhalt MeHg i sedimentet.

Metyleringshastigheten bestämdes genom tillsatts av isotop ²⁰¹Hg(II) (98.11 %) till ungefär 10 % av totalkoncentrationen av Hg i sedimentet. Proverna delades upp, hälften frystes (– 20° C) medan den andra halvan inkuberades i mörker i 48 h under N₂(g) i rumstemperatur. Proverna förvarades fram till extraktion i frys (– 20° C). Före extraktion tillsattes isotop Me²⁰⁰Hg⁺ till cirka 1 % av total-Hg som species-specifik intern standard för bestämning av totalhalt MeHg i sedimentet. Metylkvicksilvret extraherades sedan med KBr/CuSO₄/H₂SO₄/CH₂Cl₂, derivatiserades med natriumtetraetylborat (1% lösning) innan uppkoncentrering på tenax-rör och analys på GC-ICPMS (Gas Chromatography - Inductively coupled plasma - mass spectrometry) (Agilent 7500 ICPMS, Agilent 6890N GC) (Larsson et al., 2007).

Koncentrationen av metylerat ²⁰¹Hg(II) beräknades genom omvänd isotopspädning från den uppmätta kvoten Me²⁰²Hg(II)/Me²⁰¹Hg(II) och den bestämda metylkvicksilverkoncentrationen i sedimentet.

3.4 Kemisk analys av porvatten

Löst organiskt (DOC) och oorganiskt (DIC) kol analyserades med Shimadzu TOC-5000 analyzer och för SO₄²⁻ och Cl⁻-analys användes en jonkromatograf (Dionex 4000i). Totalhalter av, Fe, Mn, Ca och Na bestämdes med en ICP-MS (Perkin Elmer Elan 6100 DRC). För analys av aromaticiteten vid 254 nm användes en Spektrofotometer (GBC uv/vis 920).

3.4.1 Analys av MeHg och Hg

Totalhalter av MeHg analyserades i porvatten, bottenvatten samt i in- och utgående bäckvatten. Det filtrerade porvattnet spikades med Me²⁰⁴HgCl i februari. Till resterande provomgångar användes Me²⁰⁰HgCl. Proven jämviktades i 24 h i 4°C. Proverna etylerades genom tillsats av 100 µl acetatbuffert och 200 µl natriumtetraetylborat (1 % lösning) och

samlades upp på tenax-adsorbenter genom bubbling med He (50 ml/min) i 9 minuter. Det derivatiserade MeHg som fångats upp på kolonnerna analyserades sedan på GC-ICPMS (Agilent 7500 ICPMS, Agilent 6890N GC). Arean för respektive Hg-isotop topp integrerades och den totala MeHg-koncentrationen i proven (ng/l) beräknades genom isotopspädning (Fassett och Paulsen, 1989).

I samband med spikning av proverna spikades även tre eller fler blanker (1 ppt). Dessa behandlades och analyserades på samma sätt som porvattnen. Utifrån dessa beräknades ett medelvärde samt en standardavvikelse. Detektionsgränsen beräknades till 0,035 ppt (tre gånger standardavvikelsen för blankerna).

Delprov för analys av totalhalt Hg i porvatten konserverades med HNO_3 suprapur och bestämdes med US EPA metod 1631. En isotopanrikad (98.11 %) $^{201}\text{Hg(II)}$ -standard jämviktades med proven på samma sätt som för MeHg. Proven oxiderades med BrCl i 12 h vid 25°C , därefter reducerades de med hydroxylaminhydroklorid och SnCl_2 . Provet bubblades på samma sätt som ovan och $\text{Hg}^0(\text{g})$ samlades upp på en guldfälla och analyserades och beräknades med samma metod som MeHg. Halten Hg^{2+} beräknades som skillnaden mellan Hg_{tot} och MeHg.

3.4.2 Fe(II)/Fe(III)-analys

Koncentrationer av Fe(II) och Fe(III) i porvatten bestämdes genom analys i spektrofotometer (GBC uv/vis 920) vid 562 nm (Viollier et al., 2000). Standardkurvor för Fe(II) och Fe(III) bereddes genom att späda stamlösning (FeCl_3 0,01M HCl) med avjonat vatten till koncentrationer mellan 0 och 1000 μM . Efter tillsats av 300 μl ferrozinereagens till 3 ml av respektive standard mättes absorbans 1. Därefter fick 2400 μl av lösningen reagera med 450 μl hydroxylaminhydroklorid (reduktionsreagens) under 10 min. Därefter tillsattes 150 μl ammoniumacetatbuffert och absorbans 2 mättes. Proceduren upprepades för porvattenproverna och efter kalibrering med standarder beräknades koncentrationerna av Fe(II) och Fe(III) i respektive prov.

3.4.3 S(-II)-analys

Filtrerat por-, botten- och bäckvatten (3ml) konserverades med 60 μl ZnAc (Grasshoff, K, 1976). För bäck- och bottenvatten gjordes detta i fält. Proverna förvarades mörkt och svalt fram till analys. 30 μl DPD (N,N-dimetyl-p-phenylene diamine dihydrochloride) och 30 μl FeCl_3 tillsattes. Efter en timme analyserades proverna i spektrofotometer vid 670 nm. Utifrån extern kalibrering kunde totalhalter av S(-II) räknas ut.

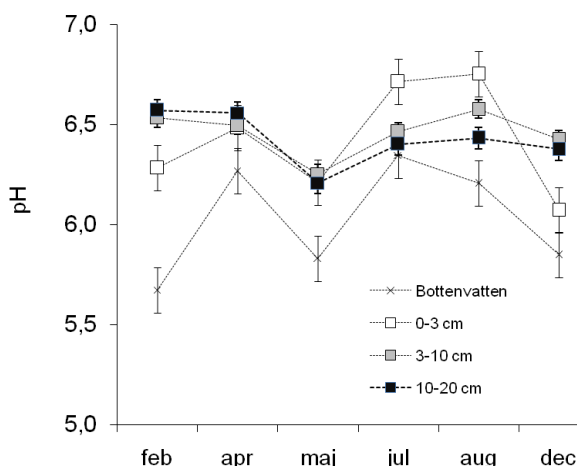
4 Resultat och diskussion

4.1 Omvärldsfaktorer

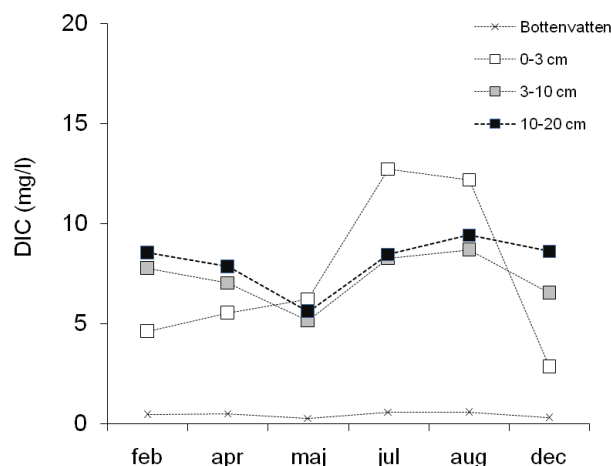
Förutom kvicksilvrets biotillgänglighet har faktorer som *i)* pH, *ii)* DOC och *iii)* temperatur stor betydelse för ackumulation och fördelning av kvicksilver i sjöar (Lindqvist, 1991). Det är även viktigt att känna till redoxförhållanden samt järn- och svavelkemin.

4.1.1 pH

De pH-mätningar som gjorts i Ängessjöns sediment visade på en liknande profil i de tre punkter som provtagits. Under sommaren sjönk pH med djupet i sedimentet i alla provpunkter. Figur 9 visar medelvärdet i respektive skikt för de tre punkterna. Bottenvattnets pH följer samma mönster som pH i sedimentet, men är något lägre. Över året ses en nedgång i pH under våren i samband med vårmältningen. En uppgång av löst oorganiskt kol (DIC) (i huvudsak HCO_3^-) sker under sommaren (Figur 10) och buffertförmågan ökar, vilket sammanfaller med en uppgång av pH (Figur 9). I december 2007, som var mycket mild, var avrinningen av humöst vatten till sjön hög med minskat pH och DIC som följd.



Figur 9. Medelvärdet för pH (\pm stdev) i Ängessjöns sediment.

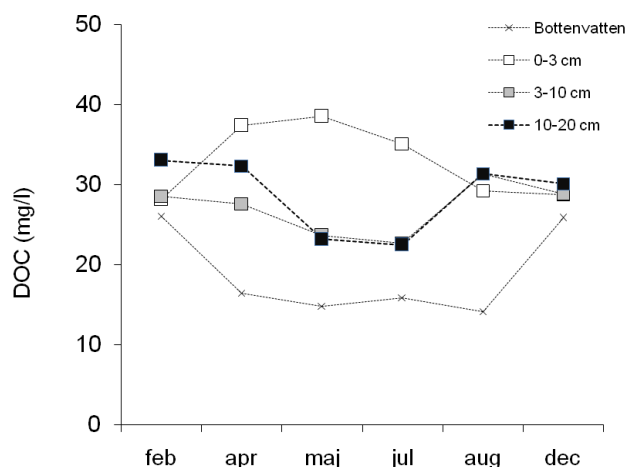


Figur 10. Medelvärdet för halten löst oorganiskt kol i Ängessjöns sediment.

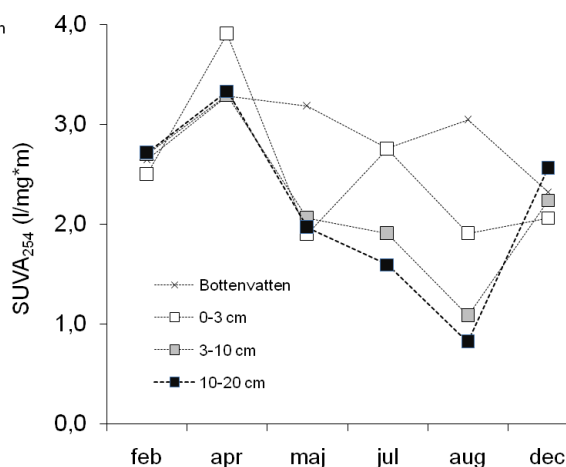
4.1.2 DOC och SUVA

En jämförelse som gjorts mellan DIC- och DOC-analyser indikerar att den största delen av det kol som finns i sjöns sediment är löst organiskt kol (DOC). Halten oorganiskt kol ökar desto längre ner i sedimentprofilen man kommer. Figur 11 visar en tillförsel av nytt organiskt material (uppgång av DOC) i de ytliga sedimenten under vårfloden men generellt sett så hålls DOC-halterna relativt konstant över året.

Halten DOC byggs upp i det översta sedimentskiktet under våren. I samband med att produktionen kommer igång i sjön börjar det lättåtkomliga och energirika kolet att förbrukas (Figur 11). De funktionella grupper, tex tioler, som finns i DOC binder till sig Hg (som då även kommer följa uppgången av DOC under våren.)



Figur 11. Medelvärde för halten löst organiskt kol i Ängessjöns sediment



Figur 12. Medelvärde för specifik uv-absorbans (SUVA, L mg⁻¹ m⁻¹) i Ängessjöns sediment.

Figur 12 visar SUVA (specifik uv-absorbans), d.v.s. ett mått på andelen aromatiskt kol av det totala kolet. En hög SUVA visar på en hög andel aromatiskt kol (mestadels humus), vilket är svåråtkomligt för mikroorganismerna. Ett lågt värde på SUVA indikerar tillgång på lättillgängligt kol i form av t.ex. döda plankton. Teoretiskt bör plankton produktionen vara låg under vintern, detta resonemang stöds av SUVA-mätningar i februari, april och december.

Under våren när stora mängder vatten och därmed mycket organiskt material (humus) tillförs sjön ökar andelen aromatiskt kol (SUVA). När den mikrobiella aktiviteten kommer igång under vår och sommar bryts dessa aromatiska kolkedjor ner, för att under hösten när den mikrobiella aktiviteten avtar öka igen. När produktionen av växtplankton (som redovisas nedan) avtar/dör av under sensommaren/hösten kommer detta (döda) material sjunka mot botten och ackumuleras i sedimentet. Vilket det låga SUVA-värdet i augusti också indikerar. Låga värden på SUVA under juli/augusti indikerar att de metylerande bakterierna har bra tillgång på lättåtkomligt organiskt kol (planktonsedimentation).

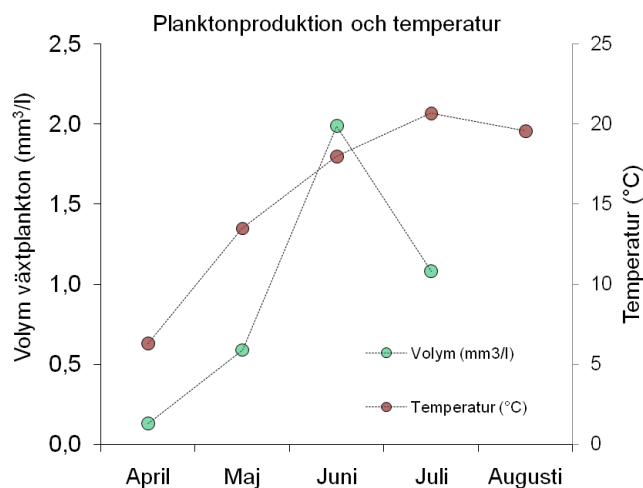
Det inkommande bäckvattnet innehåller en högre andel aromatiskt kol i motstats till det utgående vattnet (Tabell 4). Detta speglar sig i sjön där tillförseln och aktiviteten är låg under vintersäsongen. Över året hålls andelen aromatiskt kol i det tillrinnande bäckvattnet konstant kring 4,5. Notera hur kvoten MeHg/Hg i inkommande bäckvatten ökar från april till augusti och sedan minskar igen i december och februari 2008. Detta reflekterar en metylering av kvicksilver i omringliggnade skogs- och våtmarker. Intressant nog visar det utgående vattnet en motsatt trend med ett minimum under sommaren.

Tabell 4. pH, SUVA, totalhalt kvicksilver, metylkvicksilver och andel MeHg i Ängessjöns in- och utgående bäckvatten.

Parameter	Enhet	Februari		April		Maj		Juli		Augusti		December		Februari	
		Vin	Vut	Vin	Vut	Vin	Vut	Vin	Vut	Vin	Vut	Vin	Vut	Vin	Vut
pH		5,2	5,6	4,5	5,5	4,4	6,2	5,5	6,3	4,0	5,8	4,3	5,6	4,4	4,7
SUVA	L/mg*m			4,5	3,8	4,4	3,1	4,6	2,6	4,5	2,8	3,8	2,5		
Hg_{tot} (ppt)	ng/l	7,5	4,4	4,7	3,9	5,0	3,3	11,7	2,8	9,7	2,8	3,8	2,7	3,5	2,6
MeHg (ppt)	ng/l			0,5	0,4	0,7	0,3	2,2	0,2	2,2	0,1	0,4	0,2	0,2	0,3
MeHg/Hg	%			10	11	13	10	19	7	23	4	11	7	6	12

4.1.3 Temperatur och växtplankton

För optimal metylering krävs inte bara tillgång på energirikt organiskt kol utan även en hög temperatur. Figur 13 visar temperaturen vid olika provtagningstillfällen i Ängessjön. I sjön sammanfaller ökningen i planktonproduktion med temperaturökningen under våren (figur 13). Fram emot (sen)sommaren dör planktonen av och faller till botten (minskning i SUVA, figur 12) medan temperaturen hålls relativt konstant vilket skapar bra förutsättningar för metyleringsprocessen, med sedimenterat, färskt organiskt material samt hög temperatur.



Figur 13. Uppmätt temperatur (°C) i Ängessjön under 2007 samt volymen växtplankton (mm³/l) i Ängessjöns fria vattenmassa.

4.2 Redoxförhållanden

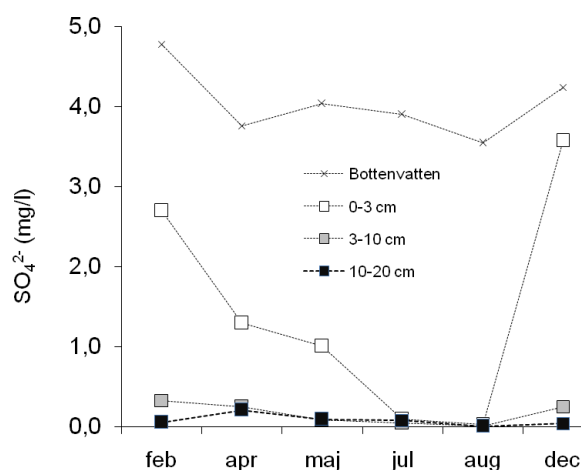
Under året varierar vattencirkulationen i en sjö vilket kan ha betydelse för utbytet av syre mellan den övre och den nedre delen av vattenmassan. Under våren, efter islossningen, cirkulerar vattnet. När ytvattnet sedan värms upp under sommaren kan ett språngskikt byggas upp som skapar bra förutsättningar för att Hg ska metyleras. Analyser från Ängessjön påvisar endast reducerade förhållanden i sedimentet medan bottenvattnet tycks vara syresatt hela året. Stagnation uppkommer troligtvis inte i Ängessjön då sjön är relativt grund och vertikal omrörning sker kontinuerligt vid kraftig vind, även under sommaren.

4.2.1 Svavel

Halten av oorganiska sulfider i sedimentet har vid alla provtagningar legat under detektionsgränsen (0.3 µM) i samtliga sedimentskikt. De S(-II)-analyser som gjorts indikerar att sulfider finns i låga koncentrationer men troligtvis är dessa inte fria utan bundna till metaller, framförallt järn(II) föreningar. Generellt så är halterna S(-II) högre längre ner i sedimentet och punkt B skiljer ut sig med de högsta halterna och därmed en mer reducerad miljö.

XANES-mätningar (X-ray Absorption Near Edge Structure) visar att cirka 60 % av det svavel som förekommer i Ängessjöns sediment är elementärt svavel. Detta indikerar att sulfat reduceras i huvudsak till elementärt svavel (S⁰) och reduktionen leder inte hela vägen till sulfid. I närvaro av elementärt svavel är det troligt att polysulfider bildas, dessa påverkar kvicksilvers benägenhet att gå ut i lösning.

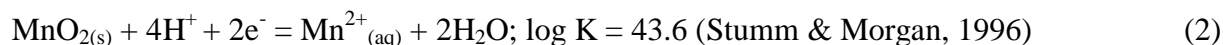
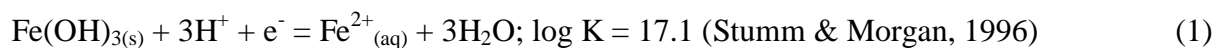
För metyleringsprocesser i sedimentet är sulfathalten (SO_4^{2-}) av stor vikt eftersom sulfat till stor del används som elektronacceptor vid oxidation av organiska material under syrefria förhållanden. Ju längre ner i sedimentprofilen man kommer desto lägre blir även sulfathalten, vilket är ett tydligt tecken på att redoxförhållandet varierar i sedimentet. Denna gradient är liknande vid alla provtagningstillfällen. I takt med att produktionen i sjön ökar under våren tilltar mikroorganismernas förbrukning av syre och elektronacceptorer längre ner på redoxskalan tas i anspråk (t ex SO_4^{2-}), Figur 14. Detta leder till anoxiska förhållanden i sedimentet. Minskningen av sulfat fram emot juli och augusti indikerar aktivitet från SRB. När den mikrobiella aktiviteten (respirationen) avtar mot hösten och vattenmassa omblandas i samband med kraftiga regn och vindinverkan syresätts sedimentet igen och halten SO_4^{2-} stiger kraftigt.



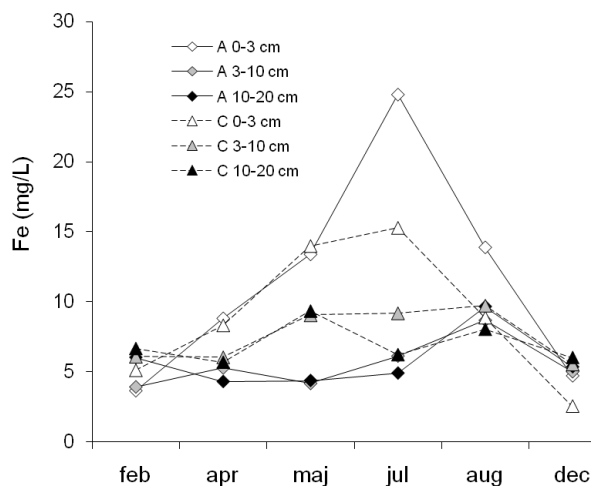
Figur 14. Medelvärde för halten sulfat i Ängessjöns sediment.

4.2.2 Järn och mangan

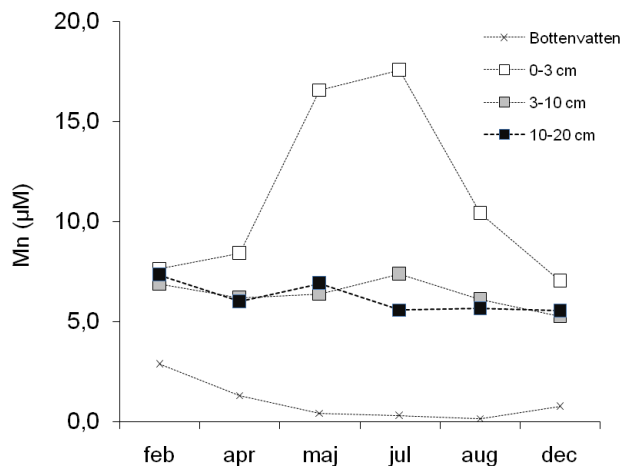
Enligt de spektroskopiska Fe-analyser som gjorts är sedimentet dominerat av den reducerade formen Fe(II) under både sommar och vinter. Nästan 100 % av järnet är reducerat till Fe(II) i augusti och februari medan det i maj och december råder något mer oxiderande förhållanden (ca 10-80% Fe(II)). Även mangan (II) halten ökar från vår till sommar. Dessa årstidsvariationer följer således variationen i sulfathalten. Reaktion (1) och (2) beskriver hur den oxiderade formen av järn och mangansystemen övergår i dess reducerade form.



En förskjutning av reaktion (1) och (2) åt höger ökar totalhalten av Fe- och Mn-joner i porvattnet under vår och sommar, Figur 15 och 16. Det är tydligast i det ytliga sedimentet, för framförallt Mn som reduceras lättare än järn (III). De stigande Fe-halterna i lösning i framförallt maj-juli indikerar ökad aktivitet hos FeRB.

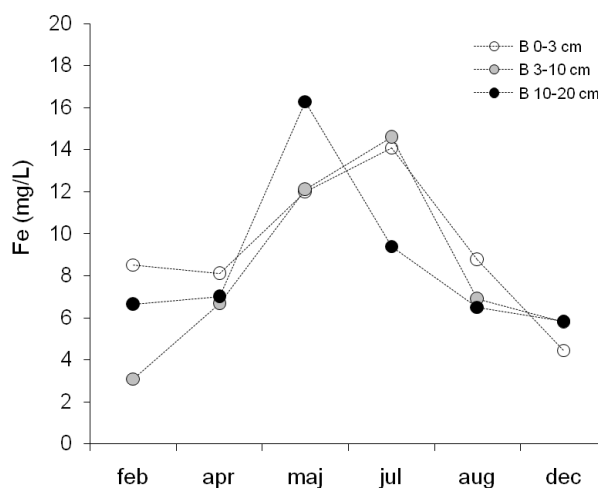


Figur 15. Halten järn i lösning i Ängessjöns porvatten, punkt A och C.



Figur 16. Medelvärdet för halten mangan i lösning i Ängessjöns porvatten.

För varje enskild punkt, A, B och C, är koncentrationen av Fe i ytsedimentet (0-3cm) relativt likartade. Punkt B utskiljer sig däremot genom att uppvisa en förhöjd halt av löst Fe även i de underliggande sedimentlagren, Figur 17. Halterna på djupet 3-20 cm i punkt B motsvarar de koncentrationer som återfanns i ytsedimentet. I dessa skikt sker även en kraftig uppgång under maj och juli, uppemot 15 mg/l som inte kan ses i underliggande skikt i punkt A och C, där nivån är mer konstant över året, kring 7 mg/l.



Figur 17. Halten järn i lösning i Ängessjöns porvatten, punkt B.

Omvärldsfaktorer och redoxförhållanden i Ängessjön kan sammanfattas i följande punkter:

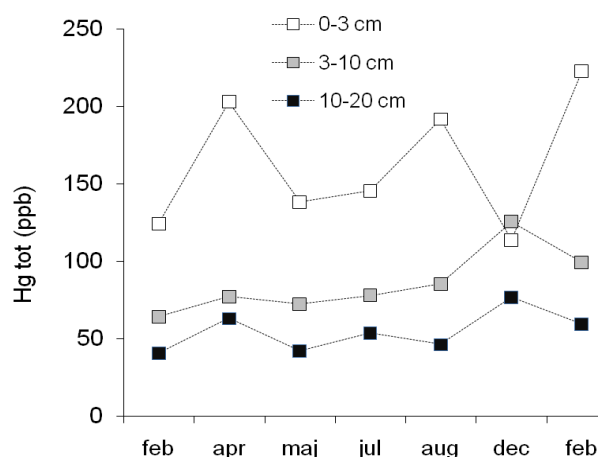
1. Redoxpotentialen är lägre under juli och augusti (DIC , SO_4^{2-} , Fe, Mn)
2. SRB och FeRB är mest aktiva under maj - augusti.
3. En ökad planktonproduktion under vår och sommar resulterar i en lägre SUVA i ytsedimentet.

4.3 Kvicksilver

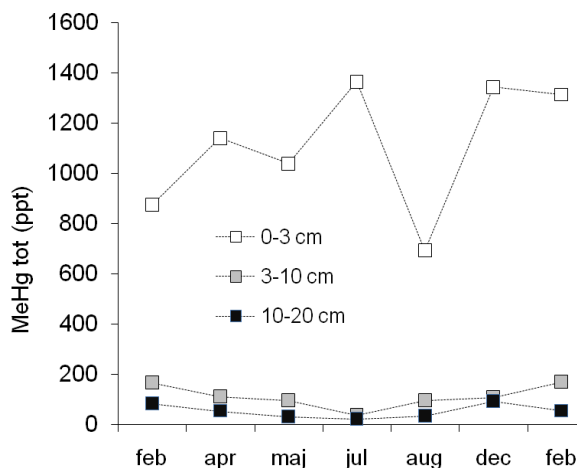
Inte bara temp, pH, redox, svavel och tillgång på plankton styr metylering av Hg. Drott m fl (2007) har visat att även tillgången på lösta, neutrala Hg-komplex är av stor vikt för metyleringen.

4.3.1 Totalhalter Hg och MeHg

För det djupare sedimentet är halten av Hg_{tot} och MeHg relativt konstant över året, kring 100 ppb respektive 100 ppt (Figur 18, 19). I ytsedimentet däremot är halterna högre, och framförallt av MeHg.



Figur 18. Totalhalter av Hg i Ängessjöns sediment.



Figur 19. Totalhalter av MeHg i Ängessjöns sediment.

Det betyder att kvoten $MeHg / Hg_{tot}$ är betydligt högre i ytsedimentet (0-3 cm). Detta är ett resultat av i första hand en MeHg bildning i ytsedimentet samt möjligen en netto-demetylering i djupare sedimentskikt.

4.3.2 Potentiell metyleringshastighet

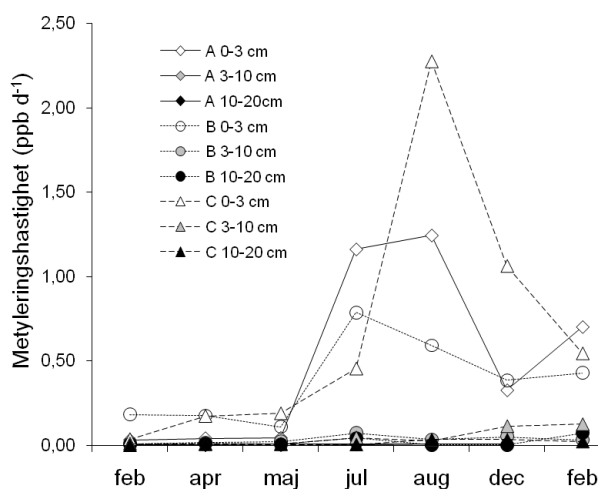
I Figur 20 och 21 är den potentiella metyleringshastigheten bestämd efter isotoptillsats vid 25 °C i laboratoriemiljö, redovisad som absolut bildning av MeHg (Figur 20) samt nybildad MeHg som % av spiktillsatsen (Figur 21). Om spiktillsatsen har betydelse kan K_m antas ge ett bättre värde på metyleringshastigheten medan Figur 20 är mer korrekt om spiktillsatsen är i överskott och inte begränsande för metyleringen.

Både Figur 20 och 21 visar en betydligt högre metyleringshastighet i det ytliga sedimentet. Detta har även visats i andra studier (Lambertsson och Nilsson, 2006, Drott et al., 2007) och beror sannolikt på en större tillgänglighet av energirikt organiskt material från primärproduktionen i sjön under sommaren och hösten (under vintern är primärproduktionen låg och kolet har förbrukats).

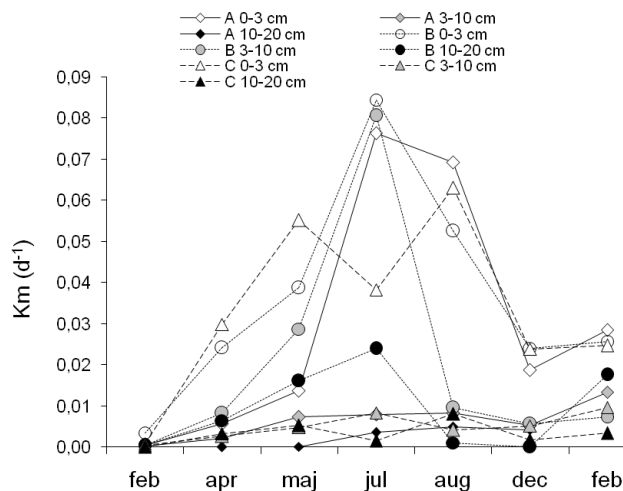
Metyleringshastigheterna låg på gränsen till detektionsnivån i den första mätningen. De låga resultaten ger ett osäkert och mindre trovärdigt resultat. Men indikerar att den totala/netto metyleringshastigheten under februari månad är väldigt låg. Detta kan stödjas med att parametrar som är viktiga för en hög metyleringshastighet, hög temperatur, tillgängligt organiskt kol etc. saknas.

Hypotesen om att metyleringen av kvicksilver skulle öka under sommarhalvåret när syretillgången är låg stämmer således enligt denna studie. Den lägre metyleringen under vinterhalvåret beror på att tillgången på färskt organiskt kol är relativt låg när isen täcker sjön. De metylerande bakterierna är beroende av detta material för metyleringsprocessen. Dessutom är temperaturen låg. En jämförelse mellan metyleringshastighet och SUVA indikerar att en låg SUVA ger en hög metylering (figur 12 och 20, 21). Detta tyder på att det aromatiska kolet är för svåråtkomligt för de metylerande bakterierna.

Den största metyleringen sker i sedimenten medan en mindre del sker i bottenvattnet (den öppna vattenmassan). Det senare skall inte negligeras eftersom bottenvattnet kan utgöra en mycket större volym än den aktiva volymen i sedimentet (Ullrich et al., 2001).



Figur 20. Metyleringshastighet (ppb/dag) för respektive skikt i Ängessjöns sediment, punkt A, B och C.

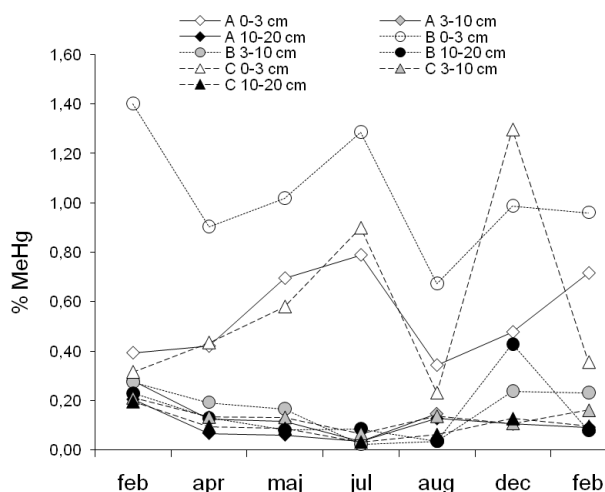


Figur 21. Potentiell metyleringshastighet/dag för respektive skikt i Ängessjöns sediment, punkt A, B och C.

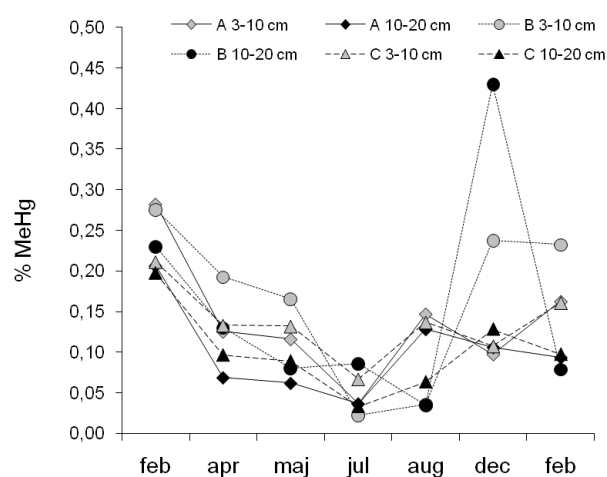
4.3.3 %MeHg

Resultaten från Ängessjön skiljer sig från de flesta andra studier då inget direkt in- och utflöde finns till sjön. Därför är jämförelsen med He m fl (2007) intressant där en liknande sjö studerats. Där visas att andelen MeHg i sedimentet låg kring 1 % medan andelen av MeHg i porvattnet var betydligt högre (13-65 %). Resultat för sediment och porvattnet stämmer relativt bra överens med resultaten från Ängessjön där halterna i sedimentet är ca 1 % medan porvattnet ligger kring 1-20 %.

I sedimentet hålls andelen MeHg kring 0,5-1% i ytsedimentet, med en del variationer under året (figur 22), vilket stämmer överens med tidigare studier (Revis et al., 1990). Under augusti är metyleringen hög i ytsedimentet (Figur 20, 21), trots detta sjunker %MeHg kraftigt från juli till aug i detta skikt. Demetyleringsdata från augusti visar på en demetylering som är betydligt högre än metyleringen denna månad, även om denna typ av mätning är behäftad med en del osäkerhet (data är därför inte redovisade här). De djupare sedimentskikten (3-20 cm) visar ett nästan spegelvänt resultat jämfört med det överliggande skiktet (figur 23). Denna variation/omkastning kan bero på en ökad demetylering i dessa skikt och/eller diffundering av MeHg upp till det ovanliggande sedimentet.



Figur 22. Andelen metylerat Hg av det totala Hg för respektive skikt i Ängessjöns sediment, punkt A, B och C.



Figur 23. Andelen metylerat Hg av det totala Hg för underliggande skikt i Ängessjöns sediment, punkt A, B och C.

Sammanfattningsvis är kvicksilverhalterna i Ängessjön relativt låga men inverkan på miljön blir trots detta negativ. Då den högsta metyleringshastigheten sker under den tid på året då produktionen i sjön är som störst, får MeHg-ackumuleringen i sjöns näringskedja stora effekter.

4.3.4 Bioackumulering i plankton

För att kunna uppskatta mängden kvicksilver och metylkvicksilver i sjöns näringskedja togs planktonprov för analys. Meili m fl (2003) har visat att de kvicksilverhalter som förekommer i plankton väl överensstämmer med halterna hos fisk (en faktor 5 högre). De haltvariationer som finns mellan olika organismer i en sjö har visats följa vissa speciella mönster, vilket gör det möjligt att utifrån t.ex. koncentrationen i plankton ta reda på halter, av främst MeHg, i fisk. En stor variation hos planktondjur kan dock förekomma i en sjö främst under vår och höst när skiktningen och vattentillrinningen är som störst, vilket kan göra denna metod osäker men variationen väntas minska under sommarmånaderna (Meili et. al, 2003).

I Ängessjön är den totala Hg-halten ca 0,2 mg/kg TS i sedimentet vilket visar att än så länge är det långt kvar till de satta gränsvärdena (1 mg/kg TS) för sjösediment. Koncentrationen av kvicksilver i Ängessjöns plankton ligger kring 0,1 mg/kg TS (tabell 5). Detta underskrider den säkerhetsgräns för plankton som satts upp av Naturvårdsverket (0,4 mg/kg TS). Utifrån dessa resultat kan slutsatsen dras att halterna i sjöns fisk bör ligga nära det rekommenderade gränsvärdet om 0,5 mg Hg/kg färsk vikt om kvicksilver ackumuleras uppåt i näringskedjan. (överslagsberäkningar ca 5 ggr högre halt i fisk än plankton)

Tabell 5. Kviksilverkoncentration i zooplankton.

Datum	Hg (ng/g dw)
24:e maj	100
8:e juni	113
2:a juli	102
17:e juli	95
2:a augusti	77
16:e augusti	76

Att jämföra resultat med de bedömningsgrunder som finns kan vara bra. Det negativa med dessa är att de enbart fokuserar på absoluta Hg värden i specifika miljöer. De tar inte hänsyn till i vilken form metallen förekommer eller om de ackumuleras i näringskedjan. Det är därför svårt att jämföra och utifrån dessa tabeller klassa tillståndet i Ängessjön. Total-Hg-halterna i sedimentet är relativt låga och inte i farozonen för människans hälsa men för plankton ligger man bara just under gränsvärdet.

Den kraftiga reduktionen i Hg-utsläpp från 70-talet har inte gett samma minskning i Hg ackumulation i sedimenten (He et al., 2007). Detta beror troligtvis på att den stora pool av Hg som byggs upp under en lång tid av antropogena utsläpp tar tid. (det atm Hg utsläpp kommer att ta tid att cirkulera/ansamla i vattendrag och slutligen i sjöar). Även om utsläppen reduceras till noll kommer sjön även i en lång tid framöver vara påverkad av tidigare Hg-utsläpp samt pågående atmosfäriska utsläpp av Hg via förbränning av fossila bränslen. Då kvicksilvret är ett grundämne kommer det heller aldrig att omvandlas och försvinna utan stanna kvar i sjöns sediment. En liten del kommer hela tiden att läcka ut till ovanliggande bottenvatten och på så sätt bli biotillgängligt. Den metylering som sker i sjön under året ger en negativ effekt på de vattenlevande organismerna i sjön.

4.4 Sammanfattning

- En ökad primärproduktion i Ängessjön under sommarmånaderna tillför färskt organiskt material i form av avdöda plankton och alger till främst ytsedimentet. Nedbrytningen av det organiska materialet förbrukar syre och ger upphov till suboxiska förhållanden i sedimentet under vår och sommar. Minskande halter av sulfat och ökande halter av Fe indikerar aktivitet av SRB och FeRB.
- De suboxiska förhållanden som råder under sommaren ökar metyleringshastigheten i framförallt det övre sedimentlagret där förutsättningarna för metylering är optimala bland annat genom en hög temperatur och tillgång på elektronacceptorer (sulfat och järn-III).
- Högre Hg/MeHg kvot i ytsedimentet (0-3 cm) indikerar en nettobildning av MeHg i detta skikt under hela året.
- Den potentiella metyleringshastigheten i Ängessjön är högst under sommarmånaderna när även produktionen i sjön är på topp. Detta möjliggör MeHg-ackumulering i näringskedjan under en period då tillväxthastigheten av organismer är hög.
- De relativt höga kvicksilverhalter som uppmätts i plankton utgör en risk för att kvicksilver ska ackumuleras uppåt i sjöns näringskedja. Överslagsberäkningar indikerar att halter av Hg i fisk bör ligga i nivå med livsmedelsverkets gränsvärde för regelbunden konsumtion.

5 Tillkännagivande

Främst vill jag tacka Ulf och Andreas som gett mig möjlighet att skriva detta examensarbete. Det har varit intressant och lärorikt att kunna bidra lite till er forskning, trots att det dragit ut på tiden...

Tack till Björn och Annica, mina gamla kursare, som hjälpt till med provtagning och till Bengt som hjälpt till med analyser. Vill även rikta ett tack till alla nere på kemin, väldigt trevligt att alltid mötas av glada miner när jag hälsat på hos er.

Ida! Vad skulle jag gjort utan dig?!? Ditt peppande har varit till stor hjälp. Du har gett mig inspiration och lärt mig mycket. Synd att Ulf inte nappade på vårt förslag om delat doktorandskap för jag hade gärna jobbat kvar med dig i några år till.

Sist men absolut inte minst så vill jag ge en stor kram och ett jättetack till min familj och framför allt till P-A som alltid finns där och stöttar mig.

6 Referenser

- Aylward, G., Findlay, T., 2002. *SI Chemical Data 5th edition*. John Wiley & Sons Australia, Ltd.
- Bernes, C., 1994. *Biologisk mångfald i Sverige – en landsstudie*. Monitor 14, Naturvårdsverket.
- Cai, Y., Braids, O.C., 2003. *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*, American Chemical Society.
- Compeau, G. C., Bartha, R., 1985. *Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment*, Applied and Environmental Microbiology, 50, 498.
- Connell, D.W., 2005. *Basic Concepts of Environmental Chemistry, 2nd Edition*, Taylor & Francis Group.
- Downs, S. G., MacLeod, C. L., Nester, J. N., 1998. *Mercury in precipitation and its relation to bioaccumulation in fish: A literature review*. Water Air Soil Pollut. 108, 149-187.
- Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E., Skjellberg, U., 2006. *Effects of oxic and anoxic filtration on determined methyl mercury concentrations in sediment pore waters*. Marine Chemistry, 103, 76-83.
- Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E., Skjellberg, U., 2007b, *Importance of dissolved neutral mercury sulfides for methyl mercury production in contaminated sediments*. Environmental Science and Technology 41, 2270-2276.
- Ejhed, H., Zakrisson, J., Ryegård, A., Liljeberg, M., Westling, O., Munthe, J., Uggla, E., Ulén, B., Sonesten, L., Karlsson, B., Wikström, H., 2005. *Uppskattning av utsläpp för Cd, Hg, Cu och Zn på TRK-områden*. SMED rapport nr 15, Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut.
- Fassett, J. D., Paulsen, P. J., 1989. *Isotope dilution mass spectrometry for accurate elemental analysis*. Analytical Chemistry, 61, 643A-649A.
- Ferm, R., Larsson, J. E., 1973. *Kviksilver - Användning, kontroll och miljöeffekter*. Rapport 421, Naturvårdsverket.
- Furutani, A., Rudd, J.W.M., 1980. *Measurement of mercury methylation in lake water and sediment samples*. Appl. Environ. Microbiol., 40, 770-776.
- Grasshoff, K., 1976. *Methods of seawater analysis (red)*. Verlag Chemie.
- He, T., Lu, J., Yang, F., Feng, X., 2007. *Horizontal and vertical variability of mercury species in pore water and sediments in small lakes in Ontario*. Science of the Total Environment, 386, 53-64.
- Jonsson, L., 2002. *Luftmiljön i Västerbottens län 2002*. Meddelande 4 2003, Länsstyrelsen Västerbotten.
- KemI, 2004. *Kviksilver – utredning om ett generellt nationellt förbud*. Rapport 2/04, Kemikalieinspektionen.
- Kerin, E. J., Gilmour, C. C., Roden, E., Suzuki, M. T., Coates, J. D., Mason, R. P., 2006. *Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria*. Appl. Environ. Microbiol. 72, 7919-7921.
- Lambertsson, L., 2005. *Mercury species transformation in marine and biological systems studied by isotope dilution mass spectrometry and stable isotope tracers*. PhD thesis, Department of Chemistry, Umeå University.
- Lambertsson, L., Nilsson, M., 2006. *Organic material: the primary control on mercury methylation and ambient methyl mercury concentrations in estuarine sediments*. Environmental Science & Technology, 40, 1822-1829.

- Larsson, T., Björn, E., Frech, W., 2005. *Species specific isotope dilution with on line derivatisation for determination of gaseous mercury species*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20, 1232-1239.
- Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Håkanson, L., Iverfeldt, A., Meili, M., Timm, B., 1991. *Mercury in the Swedish environment - recent research on causes, consequences and corrective methods*. Water, Air & Soil Pollution, 55, 1-262.
- Lithner, G., Holm, K., 2003. *Nya metaller och föroreningar i svensk miljö*. Rapport 5306, Naturvårdsverket.
- Matalainen, T., Verta, M., Niemi, M., Uusi-Rauva, A., 1991. *Specific rates of net methylmercury production in lake sediments*. Water, air och soil pollution, 56, 595-605.
- Meili, M., Kärrhage, P., Borg, H., 2003. *Kvikksilver i fisk och födodjur i 10 skånska sjöar år 2002*. Stockholms universitet – Institutet för tillämpad miljöforskning (ITM), Länsstyrelsen i Skåne län, Rapport (inget nr)
- Meili, M., Parkman, H., 1988. *Seasonal mercury accumulation patterns in mesoplankton*. Verh. Internat. Verein. Limnol. 23, 1639-1640.
- Meili, M., 1990. *Methylmercury in food chains - a concept and a factor of biomagnification*. (in review).
- Munthe, J., Rognerud, S., Fjeld, E., Verta, M., Porvari, P., Meili, M., 2007. *Mercury in Nordic ecosystems*. IVL Rapport B1761.
- Reis, N.W., Osborne, T.R., Holdsworth, G., Hadden, C., 1990. *Mercury in soil: A method for assessing acceptable limits*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 19, 221-6.
- Robinson, J. B., Tuovinen, O. H., 1984. *Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercury compounds — physiological, biochemical and genetic analyses*. Microbiol. Reviews, 48, 95.
- Rönblom, E., 1999. *Bakgrundsundersökning Mauriden*. Examensarbete i naturgeografi. Naturgeografiska inst. Umeå universitet.
- Skyllberg, U., 2003. *Kvikksilver och metylkvikksilver i mark och vatten*, Fakta –skog, nr 11
- Skyllberg, U., Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E., 2006b. *Förbättrad riskbedömning av kvikksilverförorenade sediment*. Rapport 5629, Naturvårdsverket.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- Ullrich, S. M., Tanton, T. W., Abdrashitova, S. A., 2001. *Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 31(3), 241-293.
- US EPA Method 1631, 2002. Revision E: *mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry*. U.S. Environmental Protection Agency.
- Viollier, E., Inglett, P.W., Hunter, K., Roychoudhury, A.N., Van Cappellen, P., 2000. *The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters*. Applied Geochemistry 15, 785-790.
- Wright, D. R., Hamilton, R. D., 1982. *Release of methyl mercury from sediments: effects of mercury concentration, low temperature and nutrient addition*. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 39, 1459.
- Wängberg, I., Munthe, J., 2001. *Atmospheric Mercury in Sweden, Northern Finland and Northern Europe*. IVL Rapport B1399.
- US EPA, 1997. *Mercury study report to congress, Volume III: Fate and transport of mercury in the environment*. EPA-452/R-97-005, U.S. Environmental Protection Agency.

5.1 Internet

- Digitala kartbiblioteket, 2007. Hemsida: <http://www.ub.umu.se>, 2007-03-07
- IVL Svenska miljöinstitutet, 2007. Hemsida: <http://www.ivl.se/miljo/projekt/mossa/hg.asp>, 2007-04-12
- Kemikalieinspektionen, 2007. Hemsida: <http://www.kemi.se>, 2007-04-13
- Livsmedelsverket, 2007. Hemsida: http://www.slv.se/templates/SLV_Page.aspx?id=11529&epslanguage=SV, 2007-04-12
- MarkInfo, 2007. Hemsida: <http://www.markinfo.slu.se/sve/klimat/tempsum.html>, 2007-03-07
- Naturvårdsverket, 2007. Hemsida: <http://www.naturvardsverket.se>, 2007-04-12
- Sveriges miljömål, 2007. Hemsida: <http://www.miljomal.nu/index.php>, 2007-04-12
- Länsstyrelsen, 2006. Hemsida: <http://www.ac.lst.se/files/egjeRdv.pdf>, 2007-09-18

5.2 Muntliga

- Skyllberg, Ulf, 2007. Institutionen för skogens ekologi och skötsel, SLU, Umeå.

SENASTE UTGIVNA NUMMER

- 2008:4 Författare: Jenny Sallkvist
Relationer mellan Norske Skog och de privata skogsägarna i Jämtland
- 2008:5 Författare: Emma Sandström
Skötsel av tätortsnära skogliga rekreationsområden. Besökarens upplevelser i norra och södra Sverige
- 2008:6 Författare: Tobias Norrbom
Askgödsling och dess lämplighet i torvmarksskogar tillhörande Sveaskog Förvaltnings AB – en litteraturstudie
- 2008:7 Författare: Camilla Göthesson
Privata skogsägars inställning till frivilliga naturvårdsavsättningar samt kvalitets- och tillväxthöjande skogsskötselåtgärder
- 2008:8 Författare: Sakura Netterling
Tropical rain forest recovery after cyclone and human activity on Savai'i, Samoa – A field study of tree species composition and distribution
- 2008:9 Författare: Håkan Nilsson
Resultat från tre klonförsök med Fågelbär, *Prunus avium* L, i södra Sverige
- 2008:10 Författare: Anna Nylander
Trädslagsinverkan på markvegetationens utveckling i odlingsförsök med tall och contorta
- 2008:11 Författare: Cecilia Persson
Tillväxt och potentiell sågtimmerkvalitet i gallringsmogna jämförelseplanteringar med *Pinus contorta* och *P. sylvestris*
- 2008:12 Författare: Anna Sjöström
Fuktkvotens inverkan på oljeupptag och pigmentinträngning i gran (*Picea abies* L. Karst) och tall (*Pinus sylvestris* L.) vid impregnering med Linotechmetoden.
- 2008:13 Författare: Alexander Ross
Ifrågavarande kronopark skall benämnas Skatan – En skogshistorisk analys av Ekoparken Skatan
- 2008:14 Författare: Hampus Roffey
Fågelbär (*Prunus avium* L.) – Överlevnad, höjduutveckling och skador i unga planteringar på småländska högländet
- 2008:15 Författare: Jenny Andersson
Ekologisk landskapsplan för fastigheten Götebo 1:5
- 2008:16 Författare: Ylva Linnman-Vänglund
How is the distribution of the epiphytic lichen *Usnea longissima* affected by forest structure and logging history within stands?
- 2008:17 Författare: Anna Högdahl
Naturvårdande skötsel (NS) – blir resultatet som man tänkt sig? En fältstudie över föryngring, trädslagsfördelning och död ved 14 år efter åtgärd
- 2008:18 Författare: Ann Österström
Flygbildsanalys av trädsiktets status efter brand. En metodstudie